

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-130884

(43)Date of publication of application : 19.05.1998

(51)Int.Cl. C25D 11/18
G03G 5/10
G03G 5/14

(21)Application number : 08-301075

(71)Applicant : NAGAYAMA KOGYOSHO:KK

(22)Date of filing : 25.10.1996

(72)Inventor : HIGASHIHARA YASUO

IWASA TAKAMASA

ICHIHARA ISAO

(54) TREATMENT OF HEAT RESISTANT ANODICALLY OXIDIZED COATING**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To eliminate the sticking of dust to anodically oxidized coating and to prevent the generation of cracks by high temp. heating treatment after the passage of a long time by subjecting an aluminum material applied with anodically oxidized coating to semisealing treatment, thereafter drying it at a room temp. and executing sealing treatment in a state in which it is intercepted from the open air.

SOLUTION: Aluminum or an aluminum alloy applied with anodically oxidized coating is subjected to semisealing treatment so as to regulate the admittance value to the range of about 11 to 690 μ S by a well-known sealing treating means. Next, the face subjected to the semisealing treatment is dried under heating at about 50 to 120°C in the clean air free from dust or in an inert gas such as argon and is thereafter subjected to sealing treatment in a state of being intercepted from the open air. In this way, in the case baking/coating or the like are executed to the surface of the anodically oxidized coating, there is no sticking of dust, thumb marks or the like, and there is no generation of cracks even if high temp. heating is executed after the passage of a long time.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.12.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than dismissal
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application] 14.09.1999

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The art of the heat-resistant anodic oxide film which consists of the 1st process which carries out half-sealing of the aluminum to which the anodic oxide film was given, or its alloy, the 2nd process dried at the temperature beyond a room temperature, and the 3rd process which carries out enclosure processing by the open air and the cut off state.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the art of the heat-resistant anodic oxide film which a crack does not generate even if it carries out elevated-temperature heat-treatment after progress of long duration, without dust, finger marks, etc. adhering, when performing baking finish etc. on the front face of the anodic oxide film given to aluminum or its alloy (it is called aluminum for short below).

[0002]

[Description of the Prior Art] Carrying out after treatment of the front face of a coat is performed without carrying out sealing of this coat, or generally, carrying out sealing in an aluminum product, after forming an anodic oxide film in aluminum. For example, among the building material made from aluminum, without carrying out sealing of the coat, with a non-sealing condition, cases, such as long mold material, make a coating molecule adhere to a coat with an electrophoresis means, and carry out baking finish. Moreover, as a paint means, many spraying approaches are also used, and perform and carry out spraying of the sealing after formation of a coat in this case. Furthermore, when using as a copying machine, a photoconductor drum of facsimile and a laser beam printer, etc., sealing is performed after formation of a coat and baking finish of two or more coats, such as a substrate layer and a charge generating layer, is carried out to the front face.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In a place, as mentioned above, when not performing sealing to an anodic oxide film, when shifting to after treatment, the dust in atmospheric air etc. tends to adhere to a coat, and an operator's finger marks etc. tend to adhere at the time of handling. Since these dust, finger marks, etc. are easily unremovable once they adhere, they serve as a defective. Moreover, if it produces commercially without noticing adhesion, since dust etc. will serve as dirt and will express on a sensitized paper side especially in the case of a photoconductor drum etc., effect is large. Therefore, careful caution is needed for handling and workability is bad.

[0004] On the other hand, when performing sealing and performing baking finish etc., a crack occurs in a coat. Although the working efficiency at the time of paint improves the more at this time the more it makes whenever [stoving temperature] high, it becomes easy to generate a crack in a coat. If baking finish is carried out at a 120-150-degree C elevated temperature especially in the case of a photoconductor drum etc., the reinforcement and endurance of a coat can be raised, but if baking finish is carried out under such an elevated temperature, a crack will occur. Moreover, after carrying out sealing and carrying out long duration progress by the case so that a photoconductor drum etc. may be shipped to a foreign country, also when performing baking finish, a crack occurs.

[0005] Then, as a result of solving the various above-mentioned problems and repeating research, the following thing became clear. First, important relation between whenever [generating / of a crack / and sealing / of an anodic oxide film], i.e., an admittance value, is, and generating of a crack can be prevented by making an admittance value into the fixed range.

[0006] Namely, aluminum base and the anodic oxide film aluminum given to the front face 2O3. The elongation percentages at the time of heating differ, respectively. At this time, it is aluminum 2O3. If the whole pore is closed by diacid-ized aluminum hydrate aluminum₂ O₃ and H₂ O formed by sealing, it will become impossible to absorb the difference of the elongation percentage by pore, and a crack will occur. However, since pore part is held at an opening condition, without closing the fixed range, then the whole pore by aluminum₂ O₃ and H₂ O in an admittance value by half-sealing, they are aluminum and aluminum 2O₃ by this pore. The difference of an elongation percentage can be absorbed and generating of a crack can be prevented. Here, half-sealing means the intermediate-processing-intermediate-treatment condition which does not include non-sealing and perfect sealing.

[0007] Moreover, if the coat will be left even if it carries out half-sealing as mentioned above, a sealing condition advances with the moisture in atmospheric air, that is, aluminum₂ O₃ and H₂ O will grow, an admittance value will fall, and it will become the cause of generating of a crack. Furthermore, adhesion of dust etc. can be made to decrease sharply if sealing of the coat is carried out to some extent. In addition, the photoconductor drum which prevented generating of the crack at the time of heating at high temperature was proposed by adjusting an admittance value recently (JP,7-295266,A). However, in the thing of this official report, when performing heating at high temperature after long duration progress after carrying out half-sealing since aluminum₂ O₃ and H₂ O grow with time even if it adjusts an admittance value to a half-sealing condition, generating of a crack is not avoided but a problem produces it especially at the time of shipment in a foreign country etc. Moreover, since an admittance value also contains the thing of a non-sealing condition, even if it is able to prevent generating of a crack, at the time of an activity, dust, finger marks, etc. will become easy to adhere and the incidence rate of a defective will become high.

[0008] This invention is what was made paying attention to the above point, and losing adhesion of dust etc. by carrying out half-sealing so that an admittance value may serve as fixed range, and controlling progress of a sealing condition, even if the object carries out elevated-temperature heat-treatment after progress of long duration, it is to enable it to prevent generating of a crack.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, it dries at the temperature beyond a room temperature as the 2nd process after this, and, subsequently is made to carry out half-sealing, using as the 1st process the aluminum (for that alloy to also be included) in which the anodic oxide film was formed, and to carry out enclosure processing according to the open air and a cut off state in this invention, as the 3rd process.

[0010] First, it is an anodic oxide film aluminum 2O₃ at the 1st process. Pore part is held at an opening condition, without closing the whole pore by diacid-ized aluminum hydrate aluminum₂ O₃ and H₂ O by carrying out half-sealing. And this pore is aluminum and aluminum 2O₃. Since the difference of an elongation percentage will be absorbed, generating of the crack when carrying out elevated-temperature heat-treatment is prevented. Moreover, adhesion of dust etc. is also lost by aluminum₂ O₃ and H₂ O, and the workability when shifting to degree process is raised. In addition, as an electrolytic bath for anodizing, a known sulfuric acid, oxalic acid, these mixed

baths, etc. are used.

[0011] At this time, it is desirable to carry out half-sealing so that an admittance value may serve as the range of 11-690microS (micro Siemens). The reason is that it will be in the condition near perfect sealing, and becomes easy to cause generating of a crack, and it will be in the condition near non-sealing in more than 690microS, and dust etc. becomes easy to adhere when an admittance value is below 11microS. As for especially an admittance value, it is desirable to consider as the range of 20-500microS. When considering as this range, even if it heat-treats at an about 120-160-degree C elevated temperature, generating of a crack is prevented, and the processing time is shortened by heating at high temperature, and working efficiency is also raised.

[0012] Moreover, half-sealing in the 1st process is performed by the known sealing means. For example, it is carried out to a hot steam, hot pure water, and pure water using the hot water solution which added sealing additives which added non-metal sealer, such as a water solution and nickel acetate.

[0013] Next, in the 2nd process, a half-sealing side is dried at the temperature beyond a room temperature. That is, since a sealing condition will advance with the moisture adhering to the front face, that is, aluminum₂ O₃ and H₂ O will newly be generated and an admittance value will fall when the coat processed at the 1st process is left, desiccation of a coat is performed at the 2nd process.

[0014] At this time, it is desirable to carry out stoving of the aluminum at the temperature of 50-120 degrees C into inert gas, such as pure air or argon gas by which dust etc. was removed. If it does in this way, since the front face of a coat can be dried promptly, lowering of an admittance value is prevented and workability is also raised. Moreover, a crack does not occur in a coat by this stoving.

[0015] And enclosure processing of the aluminum is carried out according to the open air and a cut off state at the 3rd process. Progress of the sealing condition by the moisture in atmospheric air is controlled by this enclosure processing, and generating of the crack in the case of carrying out elevated-temperature heat-treatment after long duration progress is prevented. When performing this enclosure processing, it is desirable to enclose aluminum with that interior with drying agents, such as silica gel and calcined lime, using the container or bags which do not pass moisture, such as synthetic resin. If it does in this way, progress of a sealing condition can be prevented much more good. This point is explained in full detail by the term of a next example.

[0016]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, an example is given and the art of the heat-resistant anodic oxide film concerning this invention is explained.

As example 1 test piece, the 5x10cm plate-like aluminum alloy (6063S) was used. And after carrying out cleaning washing of this test piece with a weak alkaline degreaser, neutralization processing is carried out with a nitric acid. Moreover, electrolysis with constant current of the test piece is carried out during this bath under 20 degrees C of bath temperature, current density 1.0 A/dm², and the conditions for electrolysis time amount 25 minutes, using sulfuric-acid liquid with a concentration of 180g [l.] as an electrolytic bath. Consequently, the anodic oxide film with a thickness of 7.0 micrometers was formed on the surface of aluminum.

[0017] Next, half-sealing of the anodic oxide film of the above-mentioned test piece is carried out. At this time, using the water solution which added the sealing additives which consist of nickel acetate as sealing liquid, the test piece was immersed into this liquid and half-sealing was performed under the solution temperature of 70 degrees C, and the conditions for time amount 4 minutes.

[0018] And desiccation processing of the test piece by which half-sealing was

carried out is carried out by the hot blast circulation approach. At this time, hot blast circulation was performed the temperature of 80 degrees C, and over 5 minutes under atmospheric environment.

[0019] Furthermore, the test piece which carried out half-sealing to the interior with silica gel 50g was enclosed using the well-closed container (30x20x40cm) made of synthetic resin.

[0020] Then, the generating situation of the crack when measuring a change (for 4Hr - 30 days) of the admittance value of an anodic oxide film with time, and performing a heat test over 1 hour in a 120-160-degree C temperature requirement was investigated.

[0021] In the example 2 said example, the half-sealing conditions of an anodic oxide film are made into 65 degrees C of solution temperature, and others are taken as the same conditions as the case of an example 1.

[0022] About this example 2 as well as the case of an example 1, a change of the admittance value of an anodic oxide film with time and the generating situation of the crack when performing a heat test were investigated.

[0023] The test result about these examples 1 and 2 is as drawing 1.

[0024] In the example of the example of comparison 1 said comparison, the test piece with which half-sealing and desiccation processing were performed on the same conditions as an example 1 was left in atmospheric air, without carrying out enclosure processing.

[0025] In the example of the example of comparison 2 said comparison, the test piece with which half-sealing and desiccation processing were performed on the same conditions as an example 2 was left in atmospheric air, without carrying out enclosure processing.

[0026] A change of the admittance value of an anodic oxide film with time and the generating situation of the crack when performing a heat test were investigated about the examples 1 and 2 of these comparisons as well as the case of each example. The result is as drawing 2. In drawing 1 and 2, x mark shows generating of a crack for a crack not generating O mark again. Moreover, the heat test about an example and the example of a comparison is repeatedly performed twice using two samples, in order to investigate an exact crack initiation situation.

[0027] The admittance value (μS) of the above-mentioned example and the example of a comparison was measured using the ANOTESUTO YD measuring instrument (a German country, made in Phi Shah). Measurement is JIS. It carried out based on H8683.

[0028] Moreover, in each above-mentioned example, a change of the humidity (%) when enclosing a test piece with silica gel in a well-closed container with time is as drawing 3. As shown in this drawing, the humidity in a container is held over a long period of time lower than the humidity under atmospheric environment.

[0029] And even if some which are depended on examples 1 and 2 have aging over 4Hr - 30 days, rapid lowering of an admittance value does not take place, so that clearly [in drawing 1]. Moreover, a crack is not generated even if it heats at the temperature of 120-160 degrees C. On the other hand, as for what is depended on the examples 1 and 2 of a comparison, rapid lowering of the admittance value by aging takes place so that clearly [in drawing 2]. Moreover, although generating of a crack is not accepted in what carried out grade progress for four days as a result of a heat test, and it passed more than for ten days, a crack occurs in a heat test.

[0030] Moreover, progress of the sealing condition is certainly prevented by enclosing the aluminum by which half-sealing was carried out with the drying agent into the container like each example. That is, as shown in A of drawing 4, it is aluminum $2O_3$ of aluminum. By carrying out half-sealing, aluminum $2O_3$ and H_2O are

formed in the opening side of the pore P in the state of opening. And aluminum $2O_3$ If it is left in atmospheric air, without enclosing, aluminum $2O_3$ and H_2O will grow with the moisture in atmospheric air, the opening side of Pore P will be closed, and lowering of an admittance value will be caused. On the other hand, aluminum $2O_3$ When enclosing in a container with a drying agent Like being intercepted to atmospheric air, and drawing 3, conjointly, as shown in B of drawing 4, a drying agent carrying out adsorption treatment of the moisture in a container, and checking growth of aluminum $2O_3$ and H_2O Pore P is held at an open condition, without this aluminum $2O_3$ and H_2O closing the opening side of Pore P, although aluminum $2O_3$ and H_2O grow a little with the moisture in a container part. Therefore, generating of the crack at the time of heating at high temperature is prevented certainly, without causing lowering of an admittance value.

[0031] In the above example, although the aluminum alloy was used, also when using pure aluminium, the same effectiveness is acquired. Moreover, it does not specify that a drying agent is used for this invention, and effectiveness sufficient by just carrying out enclosure processing of the aluminum at a well-closed container etc., without using a drying agent is acquired.

[0032]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, losing adhesion of dust etc. in an anodic oxide film, even if it carries out elevated-temperature heat-treatment after progress of long duration, generating of a crack can be prevented.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the table showing the test data based on each example of this invention.

[Drawing 2] It is the table showing the test data based on each example of a comparison.

[Drawing 3] It is the table showing a change of the humidity when enclosing aluminum with a drying agent in a container with time.

[Drawing 4] It is a mimetic diagram for explaining this invention.

[Translation done.]

★ NOTICES ★

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated

DRAWINGS

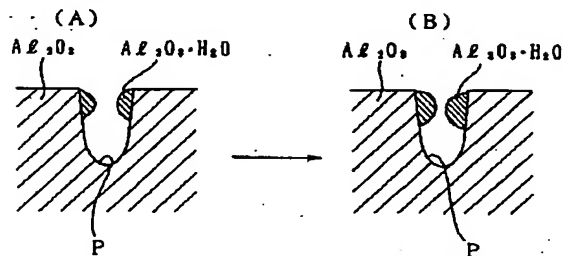
[Drawing 1]

	経時 変化	7F1, 972E	加熱試験					
			125℃(1H)	(2H)	150℃(1H)	(2H)	160℃(1H)	(2H)
実 施 例 1	4Hr	280	○	○	○	○	○	○
	4日	110	○	○	○	○	○	○
	10日	85	○	○	○	○	○	○
	20日	80	○	○	○	○	○	○
	30日	65	○	○	○	○	○	○
実 施 例 2	4Hr	300	○	○	○	○	○	○
	4日	105	○	○	○	○	○	○
	10日	87	○	○	○	○	○	○
	20日	77	○	○	○	○	○	○
	30日	65	○	○	○	○	○	○

[Drawing 3]

経時変化	4Hr	4日	10日	20日	30日
容器内湿度	70	20	25	30	40
大気湿度	70	65	65	60	65

[Drawing 4]



[Drawing 2]

	経時 変化	7F1, マシ値	加熱試験					
			125℃(1日目)	(2日目)	150℃(1日目)	(2日目)	160℃(1日目)	(2日目)
比較 例 1	4 Hr	260	○	○	○	○	○	○
	4 日	41	○	○	○	○	○	○
	10 日	19.5	○	○	○	×	×	×
	20 日	12.4	○	×	×	×	×	×
	30 日	10.8	×	×	×	×	×	×
比較 例 2	4 Hr	254	○	○	○	○	○	○
	4 日	44.9	○	○	○	○	○	○
	10 日	26.6	○	○	○	○	×	×
	20 日	17.4	○	○	×	×	×	×
	30 日	10.5	×	×	×	×	×	×

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-130884

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月19日

(51) Int.Cl.⁶
 C 2 5 D 11/18
 G 0 3 G 5/10
 5/14

識別記号
 3 0 1
 1 0 1

F I
 C 2 5 D 11/18
 C 0 3 G 5/10
 5/14

3 0 1 Z
 B
 1 0 1 B

審査請求 有 請求項の数 1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-301075
 (22) 出願日 平成 8 年(1996) 10月25日

(71) 出願人 593104604
 株式会社長山工業所
 大阪府東大阪市水走 3 丁目12番 1 号
 (72) 発明者 東原 安男
 大阪府東大阪市水走 3 丁目12番 1 号 株式
 会社長山工業所内
 (72) 発明者 岩佐 剛政
 大阪府東大阪市水走 3 丁目12番 1 号 株式
 会社長山工業所内
 (72) 発明者 市原 功
 大阪府東大阪市水走 3 丁目12番 1 号 株式
 会社長山工業所内
 (74) 代理人 弁理士 福島 三雄 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 耐熱性陽極酸化皮膜の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 埃等の付着をなくしながら、長時間の経過後に高温加熱処理してもクラックの発生を阻止できる耐熱性陽極酸化皮膜の処理方法を提供する。

【解決手段】 陽極酸化皮膜が形成されたアルミニウム（その合金も含む）を第1工程として半封孔処理し、その後第2工程として室温以上の温度で乾燥し、次いで第3工程として外気と遮断状態で封入処理する。

	経過 変化	773K 30min	加熱試験					
			125℃(100)	(200)	150℃(100)	(200)	160℃(100)	(200)
実施例 1	4日	260	○	○	○	○	○	○
	4日	110	○	○	○	○	○	○
	10日	85	○	○	○	○	○	○
	20日	80	○	○	○	○	○	○
実施例 2	30日	65	○	○	○	○	○	○
	4日	300	○	○	○	○	○	○
	4日	105	○	○	○	○	○	○
	10日	87	○	○	○	○	○	○
2	20日	77	○	○	○	○	○	○
	30日	65	○	○	○	○	○	○

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極酸化皮膜が施されたアルミニウム又はその合金を半封孔処理する第1工程と、室温以上の温度で乾燥する第2工程と、外気と遮断状態で封入処理する第3工程とからなる耐熱性陽極酸化皮膜の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルミニウム又はその合金（以下アルミニウムと略称する）に施した陽極酸化皮膜の表面に焼付塗装等を行う場合に、埃や手垢等が付着することなく、また、長時間の経過後に高温加熱処理してもクラックが発生しない耐熱性陽極酸化皮膜の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、アルミニウム製品においては、アルミニウムに陽極酸化皮膜を形成した後、この皮膜を封孔処理し、又は封孔処理することなく、皮膜の表面を後処理することが行われている。例えば、アルミニウム製建築材のうち長尺型材等の場合は、皮膜を封孔処理することなく未封孔状態のままで、電気泳動手段により塗料分子を皮膜に付着させて焼付処理する。また、塗装手段として吹付方法も多く用いられ、この場合は、皮膜の形成後に封孔処理を施して吹付塗装する。更に、複写機やファクシミリ及びレーザープリンタの感光ドラムなどとして用いる場合は、皮膜の形成後に封孔処理を施し、その表面に下地層や電荷発生層など複数の塗膜層を焼付塗装する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 所で、以上のように、陽極酸化皮膜に封孔処理を施さない場合は、後処理に移行するとき大気中の埃などが皮膜に付着し易く、また、取扱し時に作業者の手垢等も付着し易い。これら埃や手垢などは、一旦付着すると容易には除去することができないので、不良品となる。また、付着を気付かずには製品化すると、特に感光ドラム等の場合には、埃等が感光紙面上に汚れとなって表出するので影響が大きい。従って、取扱に細心の注意を必要として作業性が悪い。

【0004】 一方、封孔処理を施す場合は、焼付塗装等を行うとき、皮膜にクラックが発生する。このとき、加熱温度を高くすればする程塗装時の作業効率向上するが、皮膜にクラックが発生し易くなる。特に感光ドラム等の場合、120～150℃の高温で焼付塗装すると、塗膜層の強度や耐久性を高めることができるが、このような高温で焼付塗装するとクラックが発生してしまう。また、感光ドラム等を外国に出荷するような場合で、封孔処理してから長時間経過した後、焼付塗装を行うときにもクラックが発生する。

【0005】 そこで、上記各種問題を解決しようとして研究を重ねた結果、次のことが判明した。先ず、クラックの発生と陽極酸化皮膜の封孔度つまりアドミッタンス

値との間には重要な関係があり、アドミッタンス値を一定範囲とすることによりクラックの発生を阻止できる。

【0006】 即ち、A1素地と、その表面に施された陽極酸化皮膜A12・O3とは、加熱時の伸び率がそれぞれ異なる。このとき、A12・O3のボア全体が、封孔処理により形成される二酸化アルミニウム水和物A12・O3・H2Oで閉鎖されると、ボアによる伸び率の差を吸収できなくなってクラックが発生する。しかし、半封孔処理によりアドミッタンス値を一定範囲とすれば、ボアの全体がA12・O3・H2Oで閉鎖されてしまうことなく、ボア一部が開口状態に保持されるので、このボアによりA1とA12・O3との伸び率の差を吸収でき、クラックの発生を阻止できる。ここで、半封孔処理とは、未封孔及び完全封孔処理を含まない中間処理状態を言う。

【0007】 また、たとえ以上のように半封孔処理しても皮膜を放置しておくと、大気中の水分により封孔状態が進行し、つまりA12・O3・H2Oが成長してアドミッタンス値が低下し、クラックの発生原因となる。さらに、皮膜をある程度封孔処理しておけば、埃等の付着を激減させることができる。尚、最近、アドミッタンス値を調整することにより、高温加熱時のクラックの発生を防止するようにした感光ドラムが提案された（特開平7-295266号公報）。しかし、この公報のものでは、アドミッタンス値をたとえ半封孔処理状態に調整したとしても、経時的にA12・O3・H2Oが成長するので、半封孔処理してから長時間経過後に高温加熱を行う場合、クラックの発生は避けられず、特に、外国への出荷時等に問題が生じる。また、アドミッタンス値が未封孔状態のものも含むため、たとえクラックの発生を阻止できたとしても、作業時に埃や手垢などが付着し易くなって不良品の発生率が高くなる。

【0008】 本発明は以上の点に着目してなしたもので、その目的は、アドミッタンス値が一定範囲となるように半封孔処理し、かつ、封孔状態の進行を抑制することにより、埃等の付着をなくしながら、長時間の経過後に高温加熱処理してもクラックの発生を阻止できるようにすることにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明では、陽極酸化皮膜が形成されたアルミニウム（その合金も含む）を第1工程として半封孔処理し、この後第2工程として室温以上の温度で乾燥し、次いで第3工程として外気と遮断状態で封入処理するようにしている。

【0010】 先ず、第1工程で、陽極酸化皮膜A12・O3を半封孔処理することにより、そのボアの全体が二酸化アルミニウム水和物A12・O3・H2Oで閉鎖されてしまうことなく、ボア一部が開口状態に保持される。そして、このボアがA1とA12・O3との伸び率の差を吸

収することになるので、高温加熱処理するときのクラックの発生が阻止される。また、 $Al_2O_3 \cdot H_2O$ により埃等の付着もなくなって、次工程に移行するときの作業性が高められる。尚、陽極酸化処理用の電解液としては、既知の硫酸、硝酸、これらの混合浴等が用いられる。

【0011】このとき、アドミッタンス値が $1.1 \sim 6.9 \mu S$ （マイクロシーメンス）の範囲となるように半封孔処理することが好ましい。その理由は、アドミッタンス値が $1.1 \mu S$ 以下の場合、完全封孔に近い状態となってクラックの発生を招き易くなり、また、 $6.9 \mu S$ 以上の場合には、未封孔に近い状態となって埃等が付着し易くなるからである。特に、アドミッタンス値は $2.0 \sim 5.0 \mu S$ の範囲とすることが好ましい。この範囲とする場合は、 $120 \sim 160^\circ C$ 程度の高温で加熱処理してもクラックの発生が阻止され、また、高温加熱により処理時間が短縮されて作業効率も高められる。

【0012】また、第1工程での半封孔処理は、既知の封孔処理手段により行われる。例えば高温の蒸気、高温の純水、純水に無金属封孔剤を添加した水溶液、酢酸ニッケルなどの封孔助剤を添加した高温の水溶液などを用いて行われる。

【0013】次に、第2工程において室温以上の温度で半封孔処理面が乾燥される。即ち、第1工程で処理された皮膜を放置すると、その表面に付着した水分により封孔状態が進行し、つまり $Al_2O_3 \cdot H_2O$ が新たに生成されてアドミッタンス値が低下することになるので、第2工程で皮膜の乾燥が行われる。

【0014】このとき、埃などが除去された清浄な空気又はアルゴンガス等の不活性ガス中において、アルミニウムを $50 \sim 120^\circ C$ の温度で加熱乾燥させることが好ましい。このようにすれば、皮膜の表面を迅速に乾燥できるので、アドミッタンス値の低下が防止され、また作業性も高められる。また、この加熱乾燥によっても皮膜にクラックが発生することはない。

【0015】そして、第3工程でアルミニウムを外気と遮断状態で封入処理する。この封入処理により、大気中の水分による封孔状態の進行が抑制されて、長時間経過後に高温加熱処理する場合のクラックの発生が阻止される。この封入処理を行う場合は、水分を通過させない合成樹脂などの容器又は袋を用い、その内部にシリカゲルや生石灰等の乾燥剤と共にアルミニウムを封入することが望ましい。このようにすれば、封孔状態の進行を一層良好に阻止できる。この点に関しては、後の実施例の項で詳述する。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明にかかる耐熱性陽極酸化皮膜の処理方法を実施例を挙げて説明する。

実施例1

試験片として、 $5 \times 10 \text{ cm}$ の平板状のアルミニウム合

金（6063S）を用いた。そして、この試験片を弱アルカリ性の脱脂剤で脱脂洗浄した後、硝酸により中和処理する。また、電解液として濃度 180 g/l の硫酸液を用い、この浴中において試験片を、浴温 $20^\circ C$ 、電流密度 1.0 A/dm^2 、電解時間25分の条件下で定電流電解する。この結果、アルミニウムの表面に厚さ $7.0 \mu m$ の陽極酸化皮膜が形成された。

【0017】次に、上記試験片の陽極酸化皮膜を半封孔処理する。このとき、封孔処理液として、酢酸ニッケルからなる封孔助剤を添加した水溶液を用い、この液中に試験片を浸漬し、液温 $70^\circ C$ 、時間4分の条件下で半封孔処理を行った。

【0018】そして、半封孔処理された試験片を熱風循環方法により乾燥処理する。このとき、大気環境下で温度 $80^\circ C$ 、5分間にわたって熱風循環を行った。

【0019】さらに、合成樹脂製の密閉容器（ $30 \times 20 \times 40 \text{ cm}$ ）を用い、その内部にシリカゲル 50 g と共に半封孔処理した試験片を封入した。

【0020】この後、陽極酸化皮膜のアドミッタンス値の経時的変化（4Hr \sim 30日間）を測定し、また、 $120 \sim 160^\circ C$ の温度範囲で1時間にわたって加熱試験を行ったときのクラックの発生状況を調べた。

【0021】実施例2

同実施例では、陽極酸化皮膜の半封孔処理条件を液温 $65^\circ C$ とし、その他は実施例1の場合と同一条件としている。

【0022】この実施例2についても、実施例1の場合と同様に、陽極酸化皮膜のアドミッタンス値の経時的変化と、加熱試験を行ったときのクラックの発生状況を調べた。

【0023】これら実施例1、2についての試験結果は、図1の通りである。

【0024】比較例1

同比較例では、実施例1と同一条件で半封孔処理及び乾燥処理が施された試験片を、封入処理することなく、大気中に放置した。

【0025】比較例2

同比較例では、実施例2と同一条件で半封孔処理及び乾燥処理が施された試験片を、封入処理することなく、大気中に放置した。

【0026】これら比較例1、2についても、各実施例の場合と同様に、陽極酸化皮膜のアドミッタンス値の経時的変化と、加熱試験を行ったときのクラックの発生状況を調べた。その結果は、図2の通りである。図1、2において、○印はクラックが発生しないことを、また、×印はクラックの発生を示している。また、実施例及び比較例についての加熱試験は、正確なクラック発生状況を調べるため、2つのサンプルを用いて2回繰り返し行っている。

【0027】上記実施例及び比較例のアドミッタンス値

(μS)は、アノテストY.D測定器(独国、フィッシャー製)を用いて測定した。測定は、JIS H8683に基づいて行った。

【0028】また、上記各実施例において、密閉容器内にシリカゲルと共に試験片を封入したときの温度(%)の経時変化は、図3の通りである。同図のように、容器内の温度は、長期間にわたって大気環境下での温度よりも低く保持される。

【0029】そして、図1で明らかなように、実施例1、2によるものは、4Hr~3.0日間にわたる経時変化があっても、アドミッタンス値の急激な低下が起こらない。また、12.0~16.0℃の温度で加熱してもクラックは発生しない。一方、比較例1、2によるものは、図2で明らかなように、経時変化によるアドミッタンス値の急激な低下が起こる。また、4日間程度経過したものは、加熱試験の結果クラックの発生は認められないものの、1.0日間以上経過したものの加熱試験では、クラックが発生する。

【0030】また、各実施例のように、容器内に乾燥剤と共に半封孔処理されたアルミニウムを封入することにより、その封孔状態の進行が確実に阻止される。即ち、図4のAに示すように、アルミニウムのA12O3を半封孔処理することにより、そのボアPの開口側にA12O3・H2Oが開口状態で形成される。そして、A12O3を封入することなく大気中に放置すると、大気中の水分によりA12O3・H2Oが成長してボアPの開口側を開鎖し、アドミッタンス値の低下を招く。これに對

し、A12O3を乾燥剤と共に容器内に封入するときには、大気に対し遮断されることと、図3のように乾燥剤が容器内の水分を吸着除去し、A12O3・H2Oの成長を阻害することとが相俟って、図4のBに示すように、容器内の水分一部によりA12O3・H2Oが若干成長するものの、このA12O3・H2OがボアPの開口側を開鎖してしまうことなく、ボアPが開放状態に保持される。従って、アドミッタンス値の低下を招くことなく、高温加熱時のクラックの発生が確実に阻止される。

【0031】以上の実施例においては、アルミニウム合金を用いたが、純アルミニウムを用いる場合にも同様の効果が得られる。また、本発明は、乾燥剤を用いることを特定するものではなく、乾燥剤を用いることなくアルミニウムを密閉容器等に封入処理するだけでも、十分な効果が得られる。

【0032】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、陽極酸化皮膜への埃などの付着をなくしながら、長時間の経過後に高温加熱処理してもクラックの発生を阻止できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の各実施例による試験データを示す表である。

【図2】各比較例による試験データを示す表である。

【図3】容器内に乾燥剤と共にアルミニウムを封入したときの温度の経時変化を示す表である。

【図4】本発明を説明するための模式図である。

【図1】

試験片		試験結果					
試料	処理	20℃(1Hr)	20℃(1Hr)	20℃(1Hr)	20℃(1Hr)	100℃(1Hr)	(100℃)
例1	4Hr	12	0	0	0	0	0
例2	4Hr	12	0	0	0	0	0
	12Hr	12	0	0	0	0	0
例3	12Hr	12	0	0	0	0	0
	24Hr	12	0	0	0	0	0
例4	24Hr	12	0	0	0	0	0
	36Hr	12	0	0	0	0	0
例5	36Hr	12	0	0	0	0	0
	48Hr	12	0	0	0	0	0
例6	48Hr	12	0	0	0	0	0
	60Hr	12	0	0	0	0	0
例7	60Hr	12	0	0	0	0	0
	72Hr	12	0	0	0	0	0
例8	72Hr	12	0	0	0	0	0
	84Hr	12	0	0	0	0	0
例9	84Hr	12	0	0	0	0	0
	96Hr	12	0	0	0	0	0
例10	96Hr	12	0	0	0	0	0
	108Hr	12	0	0	0	0	0
例11	108Hr	12	0	0	0	0	0
	120Hr	12	0	0	0	0	0
例12	120Hr	12	0	0	0	0	0
	132Hr	12	0	0	0	0	0
例13	132Hr	12	0	0	0	0	0
	144Hr	12	0	0	0	0	0
例14	144Hr	12	0	0	0	0	0
	156Hr	12	0	0	0	0	0
例15	156Hr	12	0	0	0	0	0
	168Hr	12	0	0	0	0	0
例16	168Hr	12	0	0	0	0	0
	180Hr	12	0	0	0	0	0
例17	180Hr	12	0	0	0	0	0
	192Hr	12	0	0	0	0	0
例18	192Hr	12	0	0	0	0	0
	204Hr	12	0	0	0	0	0
例19	204Hr	12	0	0	0	0	0
	216Hr	12	0	0	0	0	0
例20	216Hr	12	0	0	0	0	0
	228Hr	12	0	0	0	0	0
例21	228Hr	12	0	0	0	0	0
	240Hr	12	0	0	0	0	0
例22	240Hr	12	0	0	0	0	0
	252Hr	12	0	0	0	0	0
例23	252Hr	12	0	0	0	0	0
	264Hr	12	0	0	0	0	0
例24	264Hr	12	0	0	0	0	0
	276Hr	12	0	0	0	0	0
例25	276Hr	12	0	0	0	0	0
	288Hr	12	0	0	0	0	0
例26	288Hr	12	0	0	0	0	0
	300Hr	12	0	0	0	0	0
例27	300Hr	12	0	0	0	0	0
	312Hr	12	0	0	0	0	0
例28	312Hr	12	0	0	0	0	0
	324Hr	12	0	0	0	0	0
例29	324Hr	12	0	0	0	0	0
	336Hr	12	0	0	0	0	0
例30	336Hr	12	0	0	0	0	0
	348Hr	12	0	0	0	0	0
例31	348Hr	12	0	0	0	0	0
	360Hr	12	0	0	0	0	0
例32	360Hr	12	0	0	0	0	0
	372Hr	12	0	0	0	0	0
例33	372Hr	12	0	0	0	0	0
	384Hr	12	0	0	0	0	0
例34	384Hr	12	0	0	0	0	0
	396Hr	12	0	0	0	0	0
例35	396Hr	12	0	0	0	0	0
	408Hr	12	0	0	0	0	0
例36	408Hr	12	0	0	0	0	0
	420Hr	12	0	0	0	0	0
例37	420Hr	12	0	0	0	0	0
	432Hr	12	0	0	0	0	0
例38	432Hr	12	0	0	0	0	0
	444Hr	12	0	0	0	0	0
例39	444Hr	12	0	0	0	0	0
	456Hr	12	0	0	0	0	0
例40	456Hr	12	0	0	0	0	0
	468Hr	12	0	0	0	0	0
例41	468Hr	12	0	0	0	0	0
	480Hr	12	0	0	0	0	0
例42	480Hr	12	0	0	0	0	0
	492Hr	12	0	0	0	0	0
例43	492Hr	12	0	0	0	0	0
	504Hr	12	0	0	0	0	0
例44	504Hr	12	0	0	0	0	0
	516Hr	12	0	0	0	0	0
例45	516Hr	12	0	0	0	0	0
	528Hr	12	0	0	0	0	0
例46	528Hr	12	0	0	0	0	0
	540Hr	12	0	0	0	0	0
例47	540Hr	12	0	0	0	0	0
	552Hr	12	0	0	0	0	0
例48	552Hr	12	0	0	0	0	0
	564Hr	12	0	0	0	0	0
例49	564Hr	12	0	0	0	0	0
	576Hr	12	0	0	0	0	0
例50	576Hr	12	0	0	0	0	0
	588Hr	12	0	0	0	0	0
例51	588Hr	12	0	0	0	0	0
	600Hr	12	0	0	0	0	0
例52	600Hr	12	0	0	0	0	0
	612Hr	12	0	0	0	0	0
例53	612Hr	12	0	0	0	0	0
	624Hr	12	0	0	0	0	0
例54	624Hr	12	0	0	0	0	0
	636Hr	12	0	0	0	0	0
例55	636Hr	12	0	0	0	0	0
	648Hr	12	0	0	0	0	0
例56	648Hr	12	0	0	0	0	0
	660Hr	12	0	0	0	0	0
例57	660Hr	12	0	0	0	0	0
	672Hr	12	0	0	0	0	0
例58	672Hr	12	0	0	0	0	0
	684Hr	12	0	0	0	0	0
例59	684Hr	12	0	0	0	0	0
	696Hr	12	0	0	0	0	0
例60	696Hr	12	0	0	0	0	0
	708Hr	12	0	0	0	0	0
例61	708Hr	12	0	0	0	0	0
	720Hr	12	0	0	0	0	0
例62	720Hr	12	0	0	0	0	0
	732Hr	12	0	0	0	0	0
例63	732Hr	12	0	0	0	0	0
	744Hr	12	0	0	0	0	0
例64	744Hr	12	0	0	0	0	0
	756Hr	12	0	0	0	0	0
例65	756Hr	12	0	0	0	0	0
	768Hr	12	0	0	0	0	0
例66	768Hr	12	0	0	0	0	0
	780Hr	12	0	0	0	0	0
例67	780Hr	12	0	0	0	0	0
	792Hr	12	0	0	0	0	0
例68	792Hr	12	0	0	0	0	0
	804Hr	12	0	0	0	0	0
例69	804Hr	12	0	0	0	0	0
	816Hr	12	0	0	0	0	0
例70	816Hr	12	0	0	0	0	0
	828Hr	12	0	0	0	0	0
例71	828Hr	12	0	0	0	0	0
	840Hr	12	0	0	0	0	0
例72	840Hr	12	0	0	0	0	0
	852Hr	12	0	0	0	0	0
例73	852Hr	12	0	0	0	0	0
	864Hr	12	0	0	0	0	0
例74	864Hr	12	0	0	0	0	0
	876Hr	12	0	0	0	0	0
例75	876Hr	12	0	0	0	0	0
	888Hr	12	0	0	0	0	0
例76	888Hr	12	0	0	0	0	0
	900Hr	12	0	0	0	0	0
例77	900Hr	12	0	0	0	0	0
	912Hr	12	0	0	0	0	0
例78	912Hr	12	0	0	0	0	0
	924Hr	12	0	0	0	0	0
例79	924Hr	12	0	0	0	0	0
	936Hr	12	0	0	0	0	0
例80	936Hr	12	0	0	0	0	0
	948Hr	12	0	0	0	0	0
例81	948Hr	12	0	0	0	0	0
	960Hr	12	0	0	0	0	0
例82	960Hr	12	0	0	0	0	0
	972Hr	12	0	0	0	0	0
例83	972Hr	12	0	0	0	0	0
	984Hr	12	0	0	0	0	0
例84	984Hr	12	0	0	0	0	0
	996Hr	12	0	0	0	0	0
例85	996Hr	12	0	0	0	0	0
	1008Hr	12	0	0	0	0	0
例86	1008Hr	12	0	0	0	0	0
	1020Hr	12	0	0	0	0	0
例87	1020Hr	12	0	0	0	0	0
	1032Hr	12	0	0	0	0	0
例88	1032Hr	12	0	0	0	0	0
	1044Hr	12	0	0	0	0	0
例89	1044Hr	12	0	0	0	0	0
	1056Hr	12	0	0	0	0	0
例90	1056Hr	12	0	0	0	0	0
	1068Hr	12	0	0	0	0	0
例91	1068Hr	12	0	0	0	0	0
	1080Hr	12	0	0	0	0	0
例92	1080Hr	12	0	0	0	0	0
	1092Hr	12	0	0	0	0	0
例93	1092Hr	12	0	0	0	0	0
	1104Hr	12	0	0	0	0	0
例94	1104Hr	12	0	0	0	0	0
	1116Hr	12	0	0	0	0	0
例95	1116Hr	12	0	0	0	0	0
	1128Hr	12	0	0	0	0	0
例96	1128Hr	12	0	0	0	0	0
	1140Hr	12	0	0	0	0	0
例97	1140Hr	12	0	0	0	0	0
	1152Hr	12	0	0	0	0	0
例98	1152Hr	12	0	0	0	0	0
	1164Hr	12	0	0	0	0	0
例99	1164Hr	12	0	0	0	0	0
	1176Hr	12	0	0	0	0	0
例100	1176Hr	12	0	0	0	0	0
	1188Hr	12	0	0	0	0	0
例101	1188Hr	12	0	0	0	0	0
	1200Hr	12	0	0	0	0	0
例102	1200Hr	12	0	0	0	0	0
	1212Hr	12	0	0	0	0	0
例103	1212Hr	12	0	0	0	0	0
	1224Hr	12	0	0	0	0	0
例104	1224Hr	12	0	0	0	0	0
	1236Hr	12	0	0	0	0	0
例105	1236Hr	12	0	0	0	0	0
	1248Hr	12	0	0	0	0	0
例106	1248Hr	12	0	0	0	0	0
	1260Hr	12	0	0	0	0	0
例107	1260Hr	12	0	0	0	0	0
	1272Hr	12	0	0	0	0	0
例108	1272Hr	12	0	0	0	0	0
	1284Hr	12	0	0	0	0	0
例109	1284Hr	12	0	0	0	0	0
	1296Hr	12	0	0</			

【圖2】

日時		測定結果					
観測	方位	(200°)	(280°)	(340°)	(300°)	(100°)	(180°)
4月	15日	○	○	○	○	○	○
4月	17日	○	○	○	○	○	○
4月	19日	○	○	○	×	×	×
4月	21日	○	×	×	×	×	×
4月	23日	×	×	×	×	×	×
4月	25日	○	○	○	○	○	○
4月	27日	○	○	○	○	○	○
4月	29日	○	○	○	○	○	○
4月	31日	○	○	○	○	○	○
4月	3日	○	○	○	○	○	○
4月	5日	○	○	○	○	○	○
4月	7日	○	○	○	○	○	○
4月	9日	○	○	○	○	○	○
4月	11日	○	○	○	○	○	○
4月	13日	○	○	○	○	○	○
4月	15日	○	○	○	○	○	○
4月	17日	○	○	○	○	○	○
4月	19日	○	○	○	○	○	○
4月	21日	○	○	○	○	○	○
4月	23日	○	○	○	○	○	○
4月	25日	○	○	○	○	○	○
4月	27日	○	○	○	○	○	○
4月	29日	○	○	○	○	○	○
4月	31日	○	○	○	○	○	○

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.